Pêches et Océans | Fisheries and Oceans

RAPPORT D'ÉTUDE

Direction des services économiques et de développement
Région du Québec

Canada

MINISTÈRE DES PÊCHES ET DES OCÉANS
Région du Québec
Division du développement

RAPPORT 25

UTILISATION DU CHLORURE DE CALCIUM DANS L'INDUSTRIE DE LA TRANSFORMATION DU "GASPE CURED"

Ce rapport a été produit par une firme de consultants et financé en tout ou en partie par la Direction des opérations, région du Québec. Les vues et conclusions exprimées dans ce document sont celles du contractant et ne représentent pas nécessairement celles du Ministère.

RESPONSABLE DU PROJET: Clément Villeneuve TÉL.: (418) 648-4527

CONTRACTANT (adresse): C.R.E.N. (Pomerleau et Picard)
Cité universitaire
Ste-Foy (Québec)
G1K 7P4

Ce rapport ne peut être cité sans l'approbation du directeur de la Direction.

1 9 8 7

(c) Ministre des Approvisionnements et Services Canada - 1986
Numéro de catalogue FS 67-2/1-25 F
ISBN 0-662-93978-6

Publié par:

Ministère des Pêches et des Océans
Division du développement

Gare maritime Champlain
901, Cap-Diamant
C.P. 15500
Québec (Québec)
G1K 7Y7

REMERCIEMENTS

Nous remercions monsieur Léo Nicolas, de l'usine POISSON SALÉ GASPÉSIEN de Grande-Rivière, d'avoir bien voulu collaborer à la réalisation de ce projet.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
LISTE DES FIGURES	ii
RÉSUMÉ	1
1. INTRODUCTION	2
2. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	5
3. RÉSULTATS ET DISCUSSION	8
4. CONCLUSION	18
BIBLIOGRAPHIE	19

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1	Apparence de la morue salée après différents traitements de saumurage	9
2	Évolution de la concentration en eau des strates du produit en fonction du temps pour différents traitements de saumurage (comparaison entre les traitements)	11
3	Évolution de la concentration en eau des strates du produit en fonction du temps pour différents traitements de saumurage (comparaison entre les strates)	13
4	Évolution de la concentration de sel des strates du produit en fonction du temps pour différents traitements de saumurage (comparaison entre les traitements)	15
5	Évolution de la concentration en sel des strates du produit en fonction du temps pour différents traitements de saumurage (comparaison entre les strates	16

RÉSUMÉ

La pratique habituelle, pour le salage du poisson, est d'utiliser du chlorure de sodium sec (NaCl), ou sel commun. Ce sel, mélangé à du poisson dans des concentrations en poids variant de 8 % à 10 %, permet la production d'un produit légèrement salé. Selon les périodes et les caractéristiques physiologiques du poisson, on peut utiliser un sel fin ou un sel gros.

La possibilité de remplacer ce sel commun par du chlorure de calcium ($CaCl_2$) semble, de prime abord, intéressante; le chlorure de calcium possède une capacité d'extraction d'eau supérieure à celle du sel commun et peut, à la rigueur, être recyclé. Les essais réalisés ont cependant démontré que l'usage du $CaCl_2$ pour le salage du poisson est néfaste pour le produit, même à des proportions réduites; la teinte et la structure des chaires du poisson, salé de cette manière diffèrent de celles produites avec du sel commun. L'usage du $CaCl_2$ dans la production du poisson salé de type "Gaspé Cured" est donc à déconseiller.

1. INTRODUCTION

Lors de la fabrication de la morue légèrement salée et séchée de type Gaspé Cure, le salage du poisson est effectué à sec avec des concentrations de 8 à 10% de sel (NaCl). La granulométrie et la qualité du sel utilisé sont deux facteurs importants de la phase de saumurage qui influencent l'apparence ultérieure du produit.

Un sel fin permet un salage rapide mais peut brûler le poisson. Par contre, un sel trop gros pénètre très lentement et le poisson est plus susceptible aux détériorations microbiennes (Tressler, 1920). Un sel hygroscopique déshydrate très violemment les tissus (Bitting, 1911), ce qui provoque l'effritement facile du poisson.

La présence de la peau influence le gain de poids de tissu (Reay, 1936) mais n'a aucun effet sur la vitesse de pénétration du sel (Dyer, 1942). La structure de la peau est relativement poreuse et n'offre pas plus de résistance au passage du sel et de l'eau que le tissu lui-même. Ceci est différent pour le séchage.

D'autres paramètres affectant le salage du poisson, déterminent la qualité du produit fini. L'efficacité de préservation dépend des variations apportées à ces facteurs (Jarvis, 1950):

a) Méthode de lavage

L'élimination complète du sang sur le poisson est importante afin de réduire la décomposition au minimum (Tessler, 1920). Un produit propre, exempt de sang, se traduit généralement par un produit de qualité.

b) Température

Un rapport du MAPAQ, publié en 1981, met en évidence l'importance de la température sur la vitesse de pénétration du sel. Un compromis entre la vitesse de pénétration et la température doit être fait, de façon à ne pas trop stimuler la croissance bactérienne et permettre au sel d'agir. Une température de 12°C donne d'excellents résultats.

c) Composition du sel

Tressler (1923), Boury (1932), Carter (1932), Reay (1936) ainsi que Beatty et Fougère (1958) ont constaté que la composition du sel est très importante, non seulement parce qu'elle affecte la qualité du produit fini mais également parce qu'elle influence la vitesse de pénétration. Des proportions en calcium et en magnésium supérieures à 0,1% sont susceptibles d'en ralentir la pénétration (Boury, 1934).

Lors des travaux antérieurs portant sur la qualité du sel, les auteurs référaient principalement aux impuretés inhérentes à sa composition. La présence de calcium ou de magnésium confère à la fibre musculaire soit un aspect blanc crayeux, de la dureté et un goût âcre, soit une blancheur brillante translucide, de la fermeté et une saveur amère peu agréable. La blancheur du poisson augmente selon la teneur en calcium jusqu'à une zone de valeur optimale au-delà de laquelle le jaunissement croît comme la teneur en ions Ca^{++} du sel (Soudan, 1955). Un salage avec du sel contenant 1,5% de chlorure de calcium prévient la coloration jaune rencontrée occasionnellement lors de la fabrication du "fall cure" (Van Klaveren et Legendre, 1965).

Fillon (1929), lors de sa recherche des meilleurs sels pour le salage de la morue, a rapporté que le poisson était blanc lorsque la teneur en calcium était de l'ordre de 1,22 à 2,75% ou en magnésium de 0,82 à 1,65%. Les pêcheurs, lors de ce travail, ont noté une

teinte jaunâtre du poisson pour des concentrations respectives en calcium ou en magnésium de 0,35 à 0,91% et de 0,1 à 0,3%. Toutes ces observations corroborent les résultats de Tressler (1923) qui indiquent qu'en variant la concentration de $CaCl_2$ d'un sel commun de 0 à 5%, le filet passe du jaune au blanc calcaire. Lorsque le sel est trop calcique et surtout magnésien, il y a apparition d'une altération spéciale: le doux (Boury, 1945), caractérisé par un goût très amer des poissons salés avec un sel impur et causé par la rétention de sels de calcium par le filet frais.

Parmi tous les travaux portant sur la composition du sel utilisé pour le salage de la morue relevés lors de cette étude, aucun n'évalue la possibilité de substituer un autre sel au NaCl traditionnellement utilisé dans la fabrication de la morue légèrement salée de type Gaspé Cure et son influence sur la qualité du produit fini.

L'éventualité de remplacer le chlorure de sodium par le chlorure de calcium est attrayante économiquement même si le premier est moins coûteux que le second ($165/tonne métrique au lieu de $200) puisque le chlorure de calcium pourrait être récupéré et réutilisé à d'autres fins très intéressantes. Cependant il est très important de conserver identiques les caractéristiques du produit fini traditionnel.

Le coefficient de diffusion du chlorure de sodium dans le filet de morue (30°C) est de $1,14 \times 10^{-5}$ cm^2/sec et plus de deux fois plus élevé que celui du chlorure de calcium, $0,54 \times 10^{-5}$ cm^2/sec (Sakai et Miki, 1982).

Le calcium sous forme de chlorure de calcium possède une action appréciable sur la bactérie du rouge à une concentration de 0,25%. A des teneurs supérieures, l'effet est plus marqué (Boury, 1934).

Calcium et magnésium forment, par réaction avec les composés phosphorylés autolysés du muscle, des phosphates qui précipitent en microcristaux à proximité de la surface qui a reçu le sel. S'ils sont assez abondants, ceux-ci constituent une couche protectrice qui gène la pénétration de la saumure et amoindrit l'effet de jaunissement (Soudan, 1955)

L'actine, constituant important du muscle, précipite en présence de Ca^{++} (Thomas, 1946) et la coagulation qui en résulte (hypothèse soulevée par Taylor, 1922) provoque la dénaturation des protéines ce qui entraine une perte d'aptitude à s'hydrater réversiblement et à se solubiliser. La réhydratation est possible, même au-delà de l'état frais (Shewan, 1944) mais à la manière d'une éponge. Le chlorure de calcium confère au muscle de la morue un pouvoir de liaison avec l'eau inférieur à celui obtenu avec le NaCl (Weinberg et al., 1984). C'est d'ailleurs ce qu'a noté Hamm (1960) pour un pH de 6,4.

2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Afin de mesurer l'applicabilité du chlorure de calsium dans la transformation du Gaspé Cure, cinq groupes de douze morues (38 à 61 cm) chacun ont été salés en laboratoire selon des concentrations respectives de 8% en NaCl et 4, 8, 12 et 16% en $CaCl_2$ dans des bacs selon le procédé utilisé en usine. Une pesée de cinq livres a été placée sur le dessus de chacun des groupes puis les bacs ont été entreposés à 10°C pour la durée du saumurage. Après 36 heures, 3 morues de chaque bac ont été recueillies pour les analyses de couleur, texture, teneurs en eau et en sel. Cette procédure a été répétée après 72 heures. Ces mêmes analyses ont été effectuées sur 3 morues fraîches. Toutes les morues utilisées lors de l'expérience, provenaient de Grande-Rivière. Celles-ci avaient été glacées puis acheminées à Québec à l'intérieur de bacs étanches (une rangée de morue, une rangée de glace, etc.) Le salage s'est effectué 30 à 40 heures après leur capture.

Description systématique des méthodes utilisées pour la mesure des paramètres

1. Eau

Sur chacun des poissons sélectionnés, ont été coupés, manuellement à l'aide d'un couteau, six morceaux d'environ 2 cm carrés tels qu'indiqué à la figure 1. Chacun des morceaux prélevés a ensuite été découpé en 3 strates d'environ 2 mm d'épaisseur. Chaque strate a été déposée individuellement dans les fioles no 16 (Ampak Limitée, Montréal) pré-identifiées et préalablement pesées. Chaque échantillon ainsi préparé était ensuite séché partiellement à 85°C dans une étuve ventilée jusqu'à poids constant.

2. Sel

Les échantillons ayant servi à l'analyse de l'eau ont été broyés au mortier. Un poids de 0,5 g de l'échantillon auquel on a ajouté 50 mL d'eau distillée et déionisée a ensuite été agité pendant 1/2 heure sur plaque oscillante (Fisher) puis filtré sur papier Whatman no 1. Le filtrat a été analysé à l'aide du Salt Analyser (Diamond Crystal Limited, St. Clair, MICH.) préalablement calibré avec une solution standard de NaCl (2‰).

3. RESULTATS ET DISCUSSION

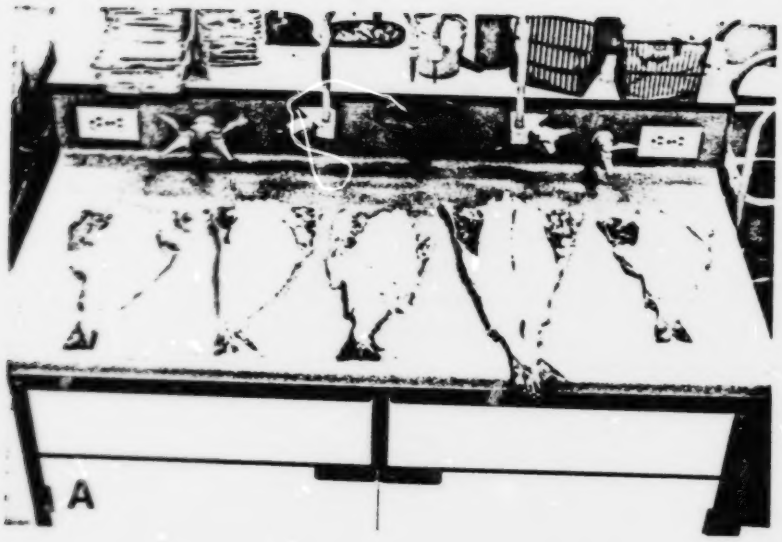
Les produits issus de chacun des traitements au $CaCl_2$ présentent un aspect différent de ceux obtenus par la procédure traditionnelle (figure 1). Les poissons traités au $CaCl_2$ deviennent flasques et sans structure. Le muscle considérablement blanchi s'effrite très facilement. Les peaux complètement brisées ne soutiennent plus et l'allure générale des poissons est comparable à l'apparence du poisson frit ou bouilli. Les morues salées au NaCl ont une structure ferme et une couleur d'un jaune verdâtre. La peau ne présente aucune trace de bris causés par le traitement. L'emploi de $CaCl_2$ aux concentrations utilisées provoque une déshydratation trop violente des tissus tout comme l'avait indiqué Bitting (1911). L'obtention de la couleur blanche à ces concentrations ne fait que confirmer les observations de nombreux auteurs sur l'apparition de l'aspect blanchâtre des chairs à des concentrations supérieures à 0,1%.

Les résultats recueillis lors de l'analyse des teneurs en eau selon les strates (figure 2) nous permettent de comparer les pouvoirs déshydratants du chlorure de calcium à diverses concentrations et le chlorure de sodium à 8% tel qu'utilisé traditionnellement.

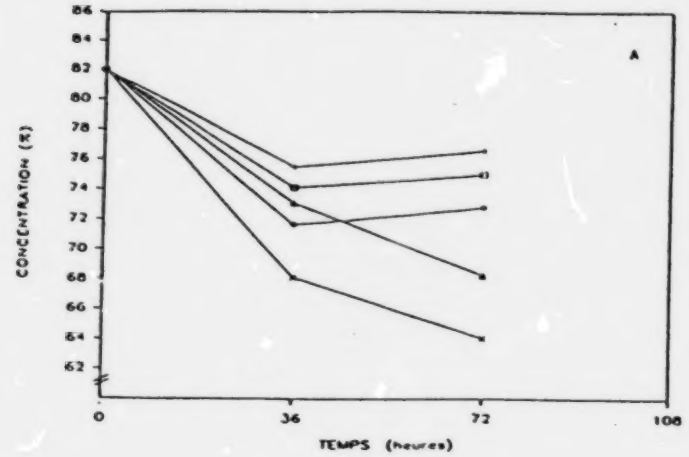
La déshydratation maximale du $CaCl_2$ 4% est obtenue après seulement 36 heures. Le prolongement de la phase de saumurage s'est avéré inutile pour la strate 2 et néfaste pour les strates 1 et 3 où s'effectue une réhydratation du tissu.

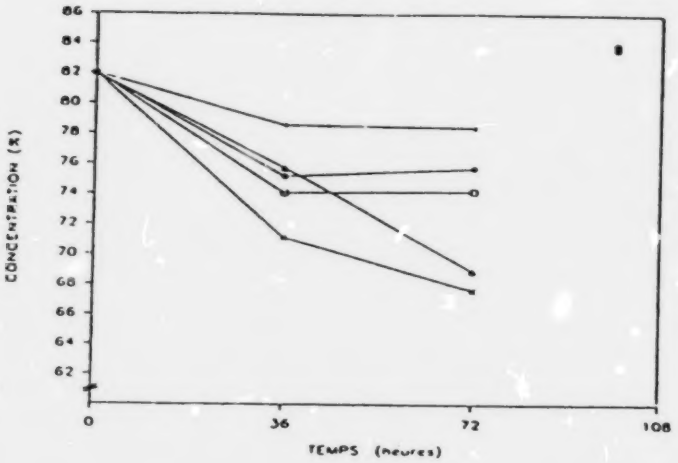
La courbe du traitement au $CaCl_2$ 8% indique qu'il y a augmentation de la teneur en eau du produit entre 36 et 72 heures et que cette augmentation est plus importante pour la strate de surface que pour les deux autres.

FIGURE 1. Apparence du produit fini pour différents traitements de saumurage.
De gauche à droite:
A: NaCl 8%; $CaCl_2$ 4%; $CaCl_2$ 8%; $CaCl_2$ 12%; $CaCl_2$ 16%
B: NaCl 8%; $CaCl_2$ 8%


A

B





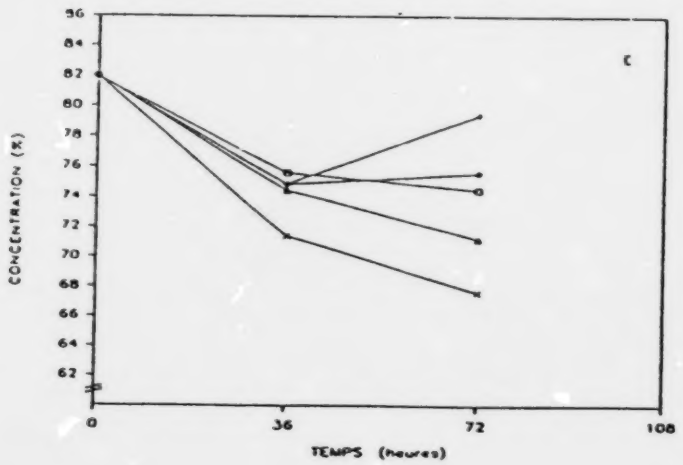


Figure 2. Evolution de la concentration en eau des strates du produit en fonction du temps pour différents traitements de saumurage.
A: strate 1 (surface) B: strate 2 (centre) C: strate 3 (profondeur)

□ : NaCl 8%
• : $CaCl_2$ 4%
◇ : $CaCl_2$ 8%
△ : $CaCl_2$ 12%
✕ : $CaCl_2$ 16%

Des teneurs en sel en $CaCl_2$ de 12 et 16% provoquent une dessication de chacune des strates beaucoup plus poussée que les autres concentrations et l'effet après 72 heures est encore plus important qu'après 36 heures. Ces deux concentrations en $CaCl_2$ nous donne un produit dont les teneurs en eau moyenne respectives sont 70 et 67% ce qui est supérieur à celles du produit traditionnel (75%). L'emploi de $CaCl_2$ à des concentrations de 4 et 8% provoque un effet déshydratant inférieur au procédé traditionnel dans le cas des couches 2 et 3, ce qui signifie que le produit est plus susceptible à une détérioration et par conséquent exige un séchage prématuré. Les techniques de séchage présentement utilisées ne permettant pas de recourir plus rapidement à une phase de séchage efficace, l'utilisation du $CaCl_2$ à ces concentrations est à déconseiller. De plus, ce facteur de rapidité pourrait obliger le producteur à éliminer l'étape de pilage qui précède le séchage, ce qui, dans le contexte actuel de production, impliquerait une qualité inférieure du produit fini.

Les concentrations de 12 et 16% permettent une déshydratation plus importante que le NaCl ce qui est intéressant pour la production de la morue salée-séchée. Les résultats démontrent clairement que le degré de déshydratation du produit fini (72 heures) est proportionnel à la quantité de sel impliquée au cours du saumurage. Le phénomène est inhérent aux trois couches musculaires.

L'analyse séparée des traitements utilisés (figure 3) démontre que pour le procédé traditionnel, la différence de concentration entre les strates est moins importante que pour le traitement au $CaCl_2$ qui provoque un dessèchement plus accentué de la strate 1 comparativement aux autres couches du tissu. Par le fait même, le muscle perd sa capacité d'exsuder et son centre est plus susceptible aux réactions putréfiantes. Ces résultats s'expliquent par la barrière des microcristaux de phosphate formés à la surface (Soudan, 1955).

Le procédé traditionnel en batch miniaturisé a permis

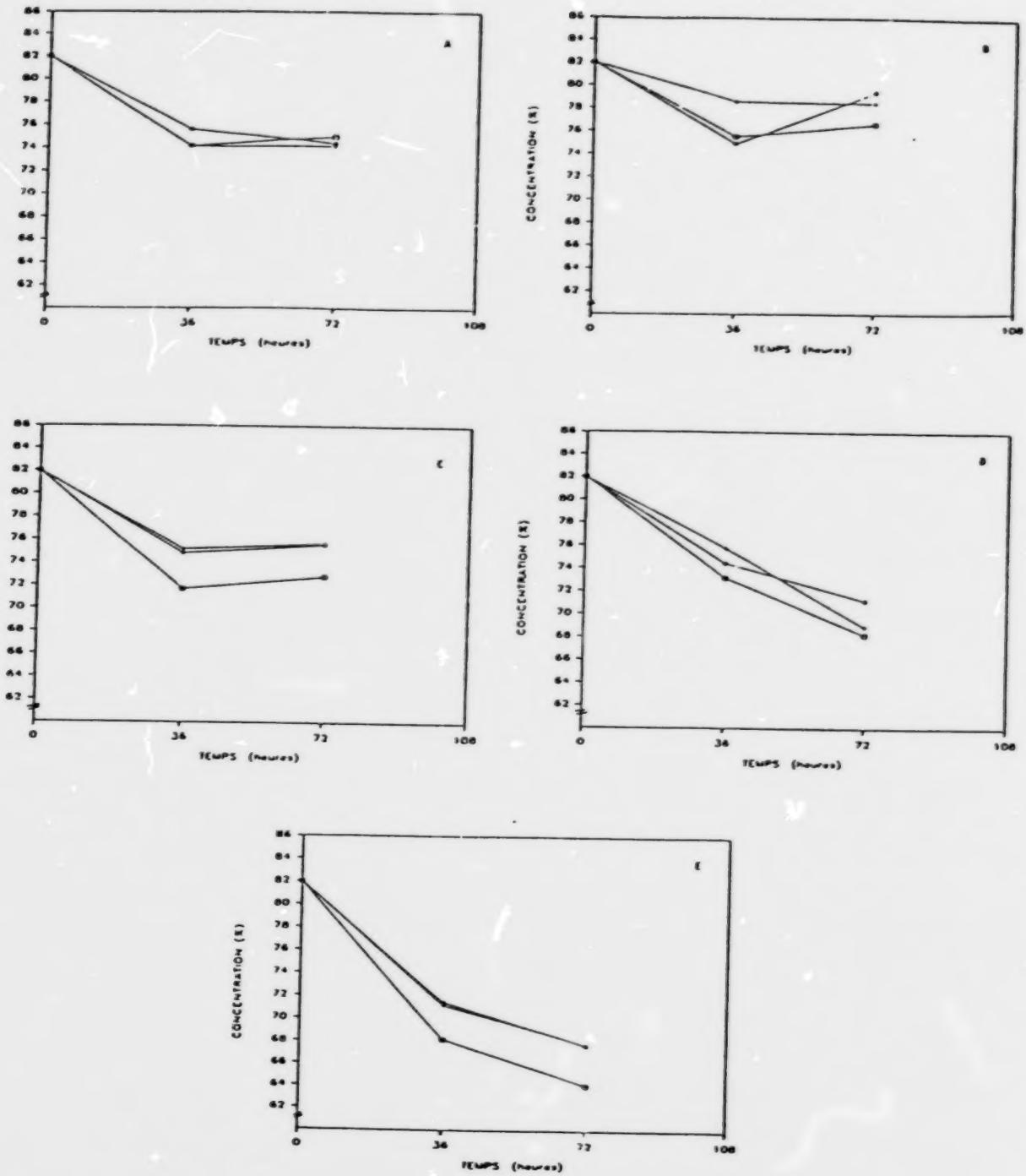


Figure 3. Evolution de la concentration en eau des strates du produit en fonction du temps pour différents traitements de saumurage.

A: NaCl 8% B: $CaCl_2$ 4% C: $CaCl_2$ 8% D: $CaCl_2$ 12% E: $CaCl_2$ 16%

□ : strate 1 (surface)

• : strate 2 (centre)

◇ : strate 3 (profondeur)

d'obtenir une grande uniformité en eau à l'intérieur du muscle.

Les traitements avec des concentrations de 4 et 8% en $CaCl_2$ ont produit des morues dont les teneurs en sel de 10 à 15% sont nettement inférieures à celle (27%) du NaCl 8% (figure 4). Le gain maximal de $CaCl_2$ est atteint après 36 heures ce qui correspond aux analyses des teneurs en eau. La tendance des teneurs en eau versus concentrations en sel est la même également pour les traitements avec 12 et 16% en $CaCl_2$. Le gain en sel par le tissu augmente au-delà de 36 heures et la teneur du produit après 72 heures (environ 25%) correspond à la concentration recherchée par le producteur lors de sa fabrication. Ces courbes appuient les résultats de Crean (1961) en démontrant la relation qui existe entre le gain de sel et la perte en eau, et ce, même si le sel utilisé est différent. Après 72 heures, les données confirment que la concentration de sel ayant diffusé dans la chair sont en relation étroite avec la quantité requise par chaque traitement.

L'analyse individuelle des sels (figure 5) démontre que le produit traité au NaCl possède une teneur en sel relativement homogène dans le tissu ce qui est différent des traitements au $CaCl_2$. A noter toutefois que lors de cette expérience, l'effet de gradient causé par la profondeur des bacs était pratiquement inexistant.

L'analyse individuelle des teneurs en $CaCl_2$ démontre que les concentrations extrêmes (4 et 16%) ne permettent pas l'obtention d'un produit homogène. Au contraire, 8 et 12% confèrent au salage à sec une uniformité comparable au procédé conventionnel. Cependant, la concentration obtenue avec l'essai à 8% ne convient pas aux quantités retrouvées généralement dans le produit fini, soit environ 25%.

Les effets négatifs induits sur la coloration et la fermeté du tissu, mentionnés auparavant, font en sorte que même si, lors de la salaison à sec effectuée avec 12% de $CaCl_2$, la chair capte suffisamment de sel d'une façon homogène, le produit qui en résulte n'est pas acceptable.

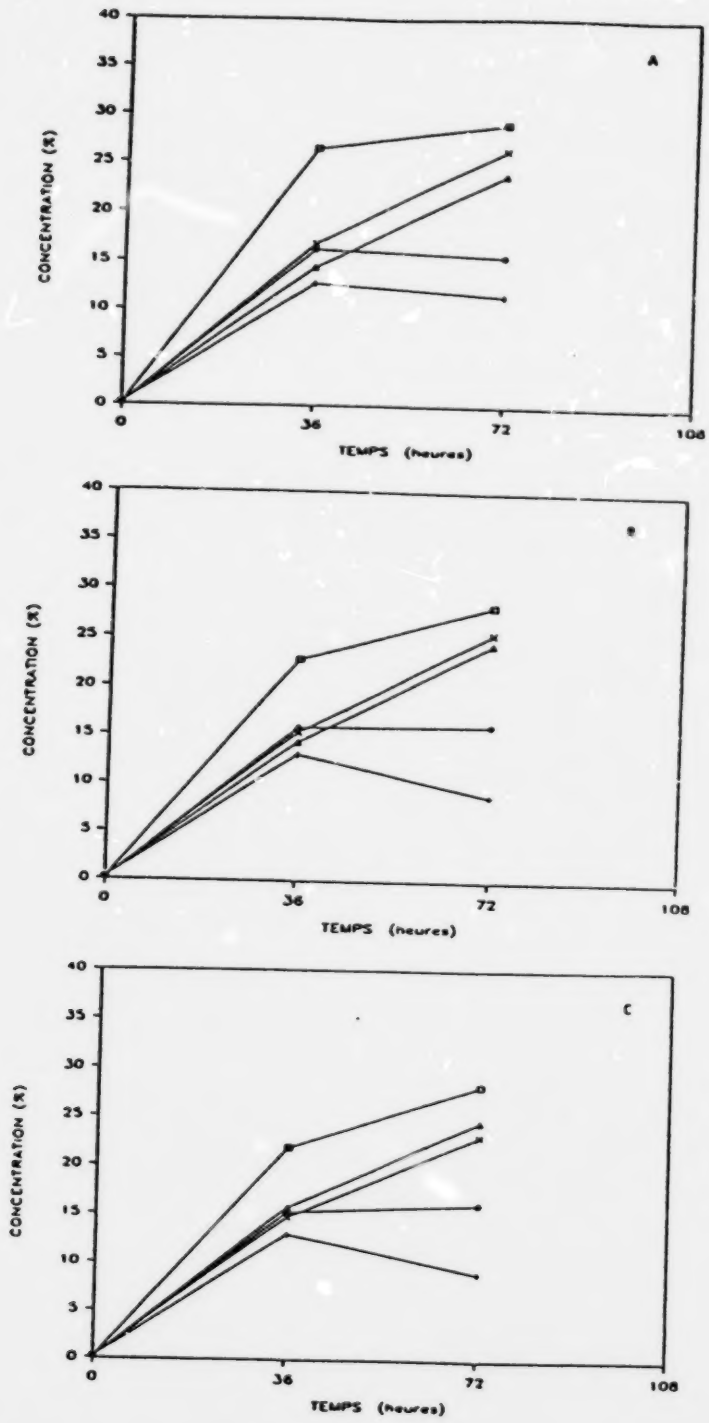


Figure 4. Evolution de la concentration en sel des strates du produit en fonction du temps pour différents traitements de saumurage.
A: strate 1 (surface) B: strate 2 (centre) C: strate 3 (profondeur)

□ : NaCl 8%
• : $CaCl_2$ 4%
◇ : $CaCl_2$ 8%
△ : $CaCl_2$ 12%
X : $CaCl_2$ 16%

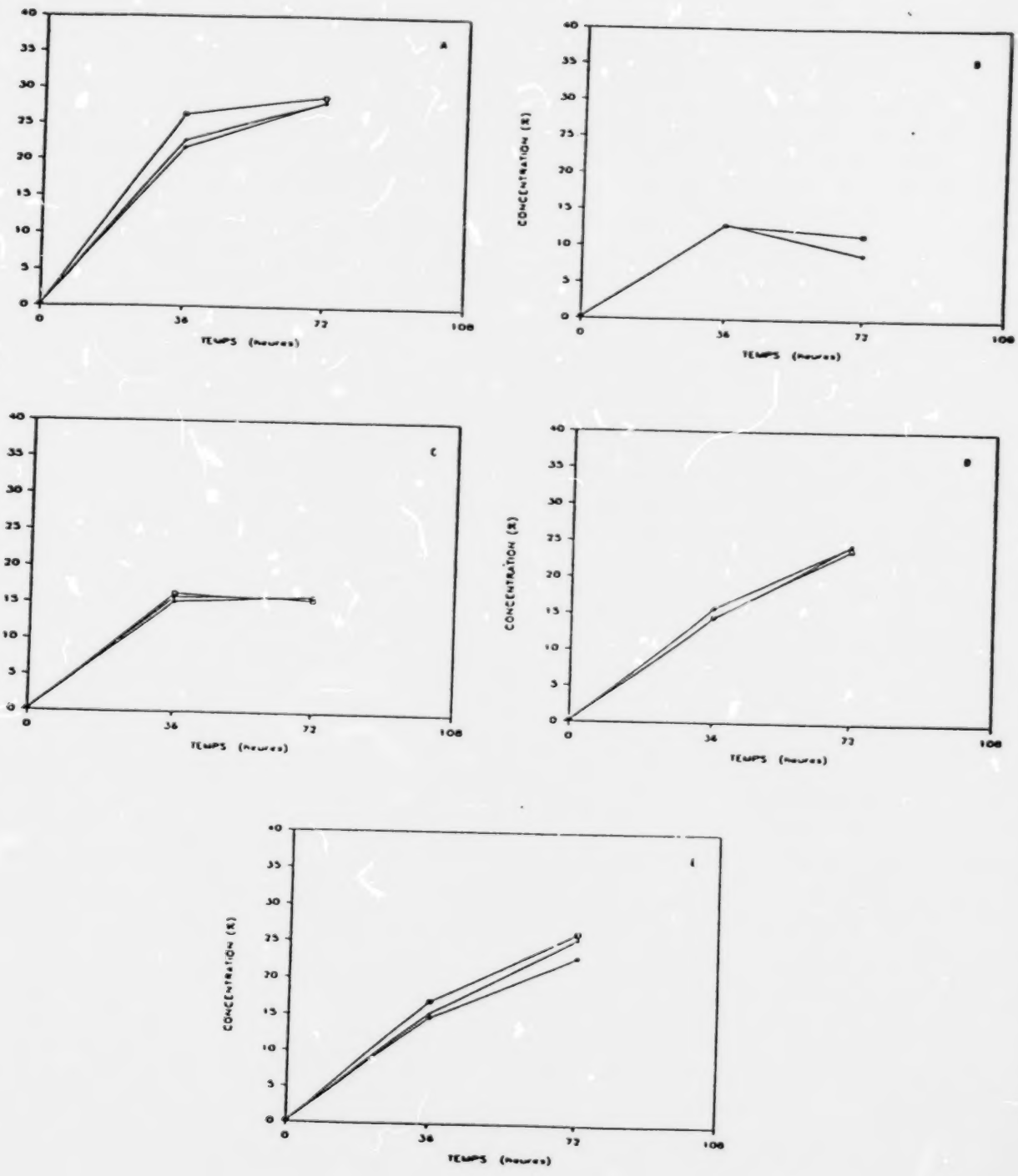


Figure 5. Evolution de la concentration en sel des strates du produit en fonction du temps pour différents traitements de saumurage.

A: NaCl 8% B: $CaCl_2$ 4% C: $CaCl_2$ 8% D: $CaCl_2$ 12% E: $CaCl_2$ 16%

□ : strate 1 (surface)

• : strate 2 (centre)

◇ : strate 3 (profondeur)

L'obtention d'un produit salé au $CaCl_2$ possédant une teneur en sel comparable à celle du produit issu du procédé traditionnel nécessite l'utilisation d'environ 12% de $CaCl_2$, ce qui représente des volumes de 1,5 fois supérieurs au NaCl et signifie une différence importante des volumes manipulés et un attrait économique à reconsidérer.

4. CONCLUSION

L'emploi exclusif du $CaCl_2$ pour un salage adéquat de la morue nécessite des concentrations en sel élevées qui ont des effets négatifs sur la structure et sur l'apparence du produit. Ces deux facteurs primant, l'utilisation du $CaCl_2$ lors du procédé de fabrication de la morue légèrement salée est à déconseiller.

BIBLIOGRAPHIE

BEATTY, S.A. et H. Fougère. 1958. La préparation du poisson salé-séché. Office de la recherche en pêcheries du Canada. Bull. no 112.

BÉRUBÉ, C. et M.A. Bordeleau. 1981. Transformation de la morue salée-séchée: phase de saumurage. Direction générale des pêches maritimes. MAPAQ.

BITTING, A.W. 1911. Preparation of the cod and other salt fish for the market including a bacteriological study of the causes of reddening. U.S. Dept. Agr. Bur. Chem. Bull. 133.

BOURY, M. 1932. Recherche sur la morue salée. Revue des travaux de l'Office des pêches maritimes. 5(2): 287-309.

BOURY, M. 1934. Études sur le salage du poisson. Revue des travaux de l'Office des pêches maritimes, 7: 195-222.

BOURY, M. 1945. Influence de la composition du sel sur la qualité de la morue salée. Revue des travaux de l'Office des pêches maritimes, 13: 581-589.

CARTER, N.M. 1932. The salting of herring. Biol. Board Can. Progr. Rept. 13, 3.

CREAN, P.B. 1961. The light pickle salting of cod. J. Fish. Res. Bd. Canada, 18(5): 833-844.

DYER, W.J. 1942. The salting of codfish. II. The influence of skin surface, temperature, condition of fish, and brine concentration. Fisheries research board of Canada. Progress report of Atlantic coast stations (33): 3-7.

FILLON, R. 1929. Recherche des meilleurs sels pour le salage de la morue. Revue des travaux de l'Office des pêches maritimes. T11, fasc. 3: 295-304.

HAMM, R. 1960. Biochemistry of meat hydration. Adv. Food Res. 10: 414-419.

JARVIS, N.D. 1950. Curing of fishery products. U.S. Fish. Wildlife Serv. Research Repts No 18: 39-98.

REAY, G.A. 1936. The salt curing of herring. Journal of the Society of Chemical Industry: 309-315.

SAKAI, M. et M. Miki. 1982. Transfer rates of salts in fish flesh. Nippon shokuhin Kogyo Gakkaishi. Vol. 29, no 8, 490-495.

SHEWAN, J.M. 1944. Proc. Nutr. Soc. 2: 105-112.

SOUDAN, 1955. Aspects chimiques du salage de la morue. Revue des travaux de l'Institut de science et technologie des pêches maritimes. 19: 129-306.

TAYLOR, H.F. 1922. Bureau Fisheries Rept., Appendix 2, and Doc. 919.

THOMAS, P. 1946. Le muscle et la contraction musculaire. Manuel de biochimie. Ed. Masson, Paris.

TRESSLER, D.K. 1920. Some considerations concerning the salting of fish. U.S. Bur. Fisheries. Dic. 884.

TRESSLER, D.K. 1923. The principles of fish salting: the salting of cod and other groundfish. Marine products of commerce. Tressler, D.K. New York, 307-396.

VAN KLAVEREN, F.W. et R. Legendre. 1965. Salted cod. Fish as Food. Vol. 3: 133-163.

WEINBERG, Z.G., J.M. Regenstein et R.C. Baker. 1984. Effects of different salts on water retention and heat initiated binding properties of comminuted cod muscle. Journal of Food Chemistry.